

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2002-068746

(43)Date of publication of application : 08.03.2002

(51)Int.Cl.

C01G 45/00

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-261621

(71)Applicant : TOHO TITANIUM CO LTD

(22)Date of filing : 30.08.2000

(72)Inventor : YAMAWAKI TETSUYA  
SAKAI HIDEKI**(54) METHOD OF PRODUCING LITHIUM MANGANATE, LITHIUM MANGANATE, POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY USING THE SAME AS POSITIVE-ELECTRODE ACTIVE SUBSTANCE, AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an electrode material for lithium ion secondary battery, particularly lithium manganate having spinel structure usable as the positive- electrode active substance, to provide a novel method capable of easily producing the lithium manganate at a low cost, to provide a positive electrode excellent in charging/discharging capacities and charging/discharging cycle properties, and to provide a lithium ion secondary battery.

**SOLUTION:** Lithium manganate is obtained by bringing a manganese halide, a lithium compound, at least one selected from the group consisting of a nickel compound, a cobalt compound, a manganese compound, a chromium compound, a magnesium compound, a chromium compound and an aluminum compound, and an oxidant into contact and reacting with each other in a liquid phase not more than 100°C.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-68746

(P2002-68746A)

(43) 公開日 平成14年 3 月 8 日 (2002. 3. 8)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C O 1 G 45/00		C O 1 G 45/00	4 G 0 4 8
H O 1 M 4/02		H O 1 M 4/02	C 5 H 0 2 9
4/58		4/58	5 H 0 5 0
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-261621(P2000-261621)

(22) 出願日 平成12年 8 月30日 (2000. 8. 30)

(71) 出願人 390007227

東邦チタニウム株式会社

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目 3 番 5 号

(72) 発明者 山脇 徹也

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎 3 - 3 - 5 東邦  
チタニウム株式会社内

(72) 発明者 堺 英樹

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎 3 - 3 - 5 東邦  
チタニウム株式会社内

(74) 代理人 100098682

弁理士 赤塚 賢次 (外 1 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マンガン酸リチウムの製造方法、マンガン酸リチウム、これを正極活物質とするリチウムイオン二次電池用正極、及びリチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】 リチウムイオン二次電池用の電極材料、特にはその正極活物質として有用なスピネル構造を有するマンガン酸リチウム、及び該マンガン酸リチウムを低コストで簡便に製造可能とする新規な製造方法を提供し、充放電容量に優れ、かつ充放電サイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池用正極、及びリチウムイオン二次電池を提供すること。

【解決手段】 ハロゲン化マンガんと、リチウム化合物と、ニッケル化合物、コバルト化合物、マグネシウム化合物、クロム化合物及びアルミニウム化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物と、酸化剤を 1 0 0 °C 以下の液相で接触し反応させること。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ハロゲン化マンガんと、リチウム化合物と、ニッケル化合物、コバルト化合物、マグネシウム化合物、クロム化合物及びアルミニウム化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物と、酸化剤を100℃以下の液相で接触し反応させることを特徴とするスピネル構造を有するマンガ酸リチウムの製造方法。

【請求項2】 前記マンガ酸リチウムが化学式  $Li_x Me_y Mn_{1-y} O_z$  (式中、MeはNi、Co、Mg、Cr、及びAlのうち1種又は2種以上を示し、 $x$ は $0 < x \leq 0.8$ の実数、 $y$ は $0 < y \leq 0.5$ の実数、 $z$ は $1.8 \leq z \leq 2.4$ の実数を示す。) で表される請求項1に記載のマンガ酸リチウムの製造方法。

【請求項3】 前記ハロゲン化マンガが塩化マンガである請求項1に記載のマンガ酸リチウムの製造方法。

【請求項4】 前記リチウム化合物が水酸化リチウム、塩化リチウム、ヨウ化リチウム、臭化リチウム、硝酸リチウム、亜硝酸リチウム、硫酸リチウム、硫酸水素リチウム、炭酸リチウム、炭酸水素リチウム、酢酸リチウム、酸化リチウム、過酸化リチウム及び塩素酸リチウムから選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載のマンガ酸リチウムの製造方法。

【請求項5】 前記リチウム化合物が水酸化リチウム及び塩化リチウムである請求項1に記載のマンガ酸リチウムの製造方法。

【請求項6】 前記ニッケル化合物、コバルト化合物、マグネシウム化合物、クロム化合物、及びアルミニウム化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物が、塩化物又は水酸化物である請求項1に記載のマンガ酸リチウムの製造方法。

【請求項7】 前記酸化剤が過酸化水素である請求項1に記載のマンガ酸リチウムの製造方法。

【請求項8】 ハロゲン化マンガと、リチウム化合物と、ニッケル化合物、コバルト化合物、マグネシウム化合物、クロム化合物、及びアルミニウム化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物と、酸化剤を100℃以下の液相で接触し反応させて固体物を形成した後、該固体物を加熱処理することを特徴とするスピネル構造を有するマンガ酸リチウムの製造方法。

【請求項9】 ハロゲン化マンガとリチウム化合物と、ニッケル化合物、コバルト化合物、マグネシウム化合物、クロム化合物、及びアルミニウム化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物と、酸化剤を100℃以下の液相で接触し反応させることにより得られるスピネル構造を有するマンガ酸リチウムであって、該マンガ酸リチウムは化学式  $Li_x Me_y Mn_{1-y} O_z$  (式中、MeはNi、Co、Mg、Cr、及びAlのうち1種又は2種以上を示し、 $x$ は $0 < x \leq 0.8$ の実数、 $y$ は $0 < y \leq 0.5$ の実数、 $z$ は $1.8 \leq z \leq 2.4$ の実数を示す。)

で表され、且つ平均粒子径が $1 \sim 50 \mu m$ 、比表面積が $10 \sim 150 m^2 / g$ であることを特徴とするマンガ酸リチウム。

【請求項10】 請求項9に記載のマンガ酸リチウムを正極活物質としてなることを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極。

【請求項11】 請求項9に記載のマンガ酸リチウムを正極活物質としてなる正極を用いることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムイオン二次電池の電極材料に適したスピネル構造を有するマンガ酸リチウムの製造方法、該方法から得られるマンガ酸リチウム、これを用いたリチウムイオン二次電池用正極、及びリチウムイオン二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電子技術の進歩により、パーソナルコンピュータ、携帯電話等の電子機器の小型化が急激に進んでいる。これに伴い、これらの電源も小型化が必要であり、最近リチウム二次電池の開発が盛んに行われている。また、一方、環境問題から、電気自動車が目玉され、一部実用化されつつある。この電気自動車をより一般化するためには、その電源として大容量かつサイクル特性に優れた電池が必須であり、このような大型の電池にも、リチウムイオン二次電池の利用が検討されている。

【0003】リチウム電池用正極活物質として、一次電池用としては、二酸化マンガが、二次電池用としては酸化バナジウム、リチウムコバルト化合物等が実用化されている。またマンガ酸リチウムなどのリチウムマンガ酸化物は、その原料となるマンガ化合物が、前記のコバルト化合物に比べ安価であり、また毒性もないという理由から盛んに開発されている。

【0004】このマンガ酸リチウムのなかでも、スピネル構造を有するマンガ酸リチウムは、立体構造を有しているため、これをリチウムイオン二次電池の正極材に使用し充放電した場合、結晶構造の破壊を伴わずに、安定してリチウムイオンを結晶格子内にドーブ及び脱ドーブすることが可能であり、また放電電圧が高く、安定であるので、二次電池の正極活性材として非常に有望であり、近年、実用化に向け盛んに研究されている。しかしながら、理論容量が $148 \text{ mAh/g}$ と小さく、また充放電サイクル特性も低い。このため、いかに不純物が少なく、リチウムとマンガが均一に分散した単相化度の高いスピネル型マンガ酸リチウムを合成するかが、重要な課題であった。

【0005】リチウムイオン二次電池用正極活物質としてのスピネル構造を有するマンガ酸リチウムに要求される特性としては、液体の導電性電解質の場合、可能な

限り最大の電極表面を有するものが好ましく、具体的には、高比表面積、低結晶性（低密度）、高細孔容積、高マンガン酸化数の各特性を有するものが望ましい。

【0006】一方、固体電解質の場合、細孔には浸透しないので、空隙はむしろ有害となる。従って、この場合、マンガン酸リチウムに要求される特性としては、高比表面積、高密度、低細孔容積、最小粒子化の各特性を有するものが望ましい。

【0007】従来、スピネル構造を有するマンガン酸リチウムは、水酸化リチウム、硝酸リチウム、酸化リチウム、炭酸リチウム、酢酸リチウム等のリチウム化合物と、酸化マンガン、炭酸マンガンを、あるいは $\gamma\text{-MnO(OH)}$ などのマンガン化合物を原料とし、固相反応、固相焼結法、溶融合浸法、水熱法、電析法、キレート法により製造されている。

【0008】しかしながら、固相法や固相焼結法では、高温で反応を行うため、シンタリングが起き、比表面積が小さくなってしまう。そのため高い電流密度で充放電ができない。つまり固相反応ではバッチ反応のため、反応が緩慢で反応が不均一であり、得られるマンガン酸リチウム化合物の組成も不均一であった。さらに、得られる粒子の粒径が大きいため、電極材料に不適切で、特に充放電サイクル特性の劣化が大きかった。さらにまた、固相反応の場合、拡散反応であるので反応を均一に行う場合、原料固体の粒子をより微細化（サブミクロン）する必要があるが、通常マンガン化合物またはリチウム化合物は、数 $\mu$ ～数10ミクロンと粒子が大きく、さらに水酸化リチウムは通常100ミクロン以上であり、均一な混合物を得ることが困難で、均一な反応ができなかった。

【0009】また、水熱法による合成では、100℃～300℃の高温、また300気圧という高圧下で行うことから、これに耐えうる反応装置が必要であり、エネルギーコストや設備コストを押し上げるという問題があった。さらに溶融合浸法では、多孔質のマンガン原料を得るには粉碎が必要であり、粉碎すると鉄等の不純物が混入する恐れがあり高純度品を得るという点では問題であった。

【0010】また、より均一なマンガン酸リチウムを合成するために、液相反応によるスピネル構造を有するマンガン酸リチウムの合成も試みられている。例えば、特開平2-183963号公報では、2価のマンガン塩とリチウム塩をアルカリ水溶液中で反応させリチウムを含有したマンガン水酸化物を得た後、このマンガン水酸化物を酸化処理、水洗し、さらに800～900℃で熱処理してスピネル構造を有するマンガン酸化物を製造する方法が開示されている。しかしながら、この方法では酸化処理後の水洗によりリチウム成分が低下し、結果として得られる生成物のリチウム含有量が低くなり、所望の $\text{Li/Mn}$ モル比を有するマンガン酸リチウムを得ることが難しい。また、液相反応とはいえ、液相反応でマン

ガン水酸化物を生成した後、加熱処理によってマンガン酸リチウムを得なければならない。

【0011】以上のように、従来技術では、リチウムイオン二次電池用正極活物質として有用なスピネル構造を有するマンガン酸リチウムは得られず、さらに低コストで簡便な合成方法は見出されていない。

【0012】さらに、マンガン酸リチウムをリチウムイオン二次電池用正極活物質として利用する場合、電池特性、特に電池のサイクル特性を向上させるために、他のニッケル、マグネシウムあるいはアルミニウムのような他の金属を置換したものをを用いることがある。しかしながらこのような金属置換マンガン酸リチウムの製造方法においても、従来の方法ではリチウムイオン二次電池用正極活物質として有用なものは得られず、さらに低コストで簡便な合成方法は見出されていない。

【0013】一方、マンガン酸リチウムを利用したリチウムイオン二次電池に関して、例えば、特開平1-109662号公報にはスピネル構造を有する $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ で示されるマンガン酸リチウムを正極活物質とし、リチウム合金を負極活物質とし、かつリチウムイオンを含む非水電解質を用いた非水二次電池が開示されている。また、特開平10-50316号公報では、リチウムを含む陰極と、炭酸リチウムと二酸化マンガンをから合成された $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を陽極活物質として含む有機電解質二次電池が開示されている。

【0014】上記マンガン酸リチウムを正極活物質に用いたリチウムイオン二次電池の従来技術は、以前より用いられている二酸化マンガンをチタン、モリブデンまたはニオブのカルコゲナイドを正極活物質として用いた電池よりも充放電容量やサイクル特性について改善されている。

【0015】しかしながら、近年二次電池のさらなる高電圧化・高エネルギー化が要求されるなかで、そのような二次電池においてより充放電容量が大きくかつ充放電サイクル特性に優れた二次電池が要求されており、上記従来技術では未だこれらの要求は満足しておらず、さらなる改良が望まれていた。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、リチウムイオン二次電池用の電極材料、特にはその正極活物質として有用な不純物が少なくかつ単相化度の高いスピネル構造を有するマンガン酸リチウム、及び該マンガン酸リチウムを低コストで簡便に製造可能とする新規な製造方法を提供し、さらにこのマンガン酸リチウムを用いることにより、高電圧・高エネルギーのリチウムイオン二次電池用において、充放電容量に優れ、かつ充放電サイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池用正極、及びリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を

解決するために鋭意検討を重ねた結果、ハロゲン化マンガんと、リチウム化合物と、ニッケル化合物、コバルト化合物、マグネシウム化合物、クロム化合物、及びアルミニウム化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物と、酸化剤を、固相反応あるいは水熱法のような高温、高圧にすることなく、通常の温度での液相反応により、スピネル構造を有する金属置換マンガン酸リチウムが得られることを見出し、さらにこのスピネル構造の金属置換マンガン酸リチウムがリチウムイオン二次電池用の電極材料、特にはその正極活物質に適したものであることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0018】即ち、本発明は、ハロゲン化マンガんと、リチウム化合物と、ニッケル化合物、コバルト化合物、マグネシウム化合物、クロム化合物、及びアルミニウム化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物と、酸化剤を100℃以下の液相で接触し反応させることを特徴とするスピネル構造を有するマンガン酸リチウムの製造方法を提供する。

【0019】また、本発明はハロゲン化マンガんとリチウム化合物と、ニッケル化合物、コバルト化合物、マグネシウム化合物、クロム化合物、及びアルミニウム化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物と、酸化剤を100℃以下の液相で接触し反応させることにより得られるスピネル構造を有するマンガン酸リチウムであって、該マンガン酸リチウムは化学式  $Li_x Me_y Mn_{1-y} O_z$  (式中、MeはNi、Co、Mg、Cr、及びAlのうち1種又は2種以上を示し、 $x$ は $0 < x \leq 0.8$ の実数、 $y$ は $0 < y \leq 0.5$ の実数、 $z$ は $1.8 \leq z \leq 2.4$ の実数を示す。) で表され、且つ平均粒子径が $1 \sim 50 \mu m$ 、比表面積が $10 \sim 150 m^2/g$ であることを特徴とするマンガン酸リチウムを提供する。

【0020】また本発明は、上記のマンガン酸リチウムを正極活物質としてなることを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極を提供する。

【0021】さらに、本発明は、上記のマンガン酸リチウムを正極活物質としてなる正極を用いることを特徴とするリチウムイオン二次電池を提供する。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明のマンガン酸リチウムの製造に用いられるハロゲン化マンガンは、具体的には二塩化マンガ ( $II$ ) 及び三塩化マンガ ( $III$ ) であり、無水物または水和物を含む。これらのうち、二塩化マンガ ( $II$ ) が安定しており好ましい。また、その純度は、より高純度のマンガン酸リチウムを得るためにより高いものが好ましく、具体的には、純度99重量%以上、好ましくは99.9重量%以上で、特に不純物として、Fe、Ni、Naなどの他の金属成分がそれぞれ0.1重量%以下のものが好ましい。

【0023】固相法や固相焼結法においてマンガン化合物にハロゲン化合物を使用すると、マンガン酸リチウム中

にハロゲン成分が残留し、除去することが困難であり、電池材料として用いた際、その特性に好ましく影響を与えるので、従来ハロゲン化マンガンを原料に用いることは敬遠されてきた。しかしながら、本発明では、ハロゲン化マンガンを水溶液として用い液相でリチウム化合物と反応させることによって、マンガン酸リチウムのみを固体として生成させ、不要なハロゲン化合物は混入させず、高純度のマンガン酸リチウムを製造することが可能である。また、従来使用されてきた、マンガン化合物に比べ、塩化マンガ等のハロゲン化マンガは安価であり、よりコストの低いマンガン酸リチウムを製造することが可能となった。このため、ハロゲン化マンガとしては、塩化マンガが好ましい。

【0024】次に、本発明に用いられるリチウム化合物であるが、具体的には、水酸化リチウム、塩化リチウム、ヨウ化リチウム、臭化リチウム、硝酸リチウム、亜硝酸リチウム、硫酸リチウム、硫酸水素リチウム、炭酸リチウム、炭酸水素リチウム、酢酸リチウム、酸化リチウム、過酸化リチウム、塩素酸リチウム等のリチウム塩等の水溶液を形成し得る化合物の1種あるいは2種以上である。このなかでも特に、水酸化リチウム、塩化リチウム、硝酸リチウムが好ましく用いられる。

【0025】さらに本発明では、水酸化リチウム及び塩化リチウムを併用して、リチウム源としての原料に使用することが望ましい。本発明におけるマンガン酸リチウムの製造方法においては、後述するが、上記ハロゲン化マンガとリチウム化合物を液相で接触し反応させるが、その際のpHをアルカリ領域で行うことが望ましく、水酸化リチウムはリチウム源としての原料だけではなく、アルカリ源として好ましく用いられる。また、水酸化リチウムの他のアルカリ源として、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウム等の水酸化物も使用できる。

【0026】上記リチウム化合物についても、上記ハロゲン化マンガと同様、より高純度のマンガン酸リチウムを得るためにより高いものが好ましく、具体的には、純度99重量%以上、好ましくは99.9重量%以上で、特に不純物として、Fe、Ni、Na、などの他の金属成分がそれぞれ0.1重量%以下のものが好ましい。

【0027】本発明に用いられるニッケル化合物、コバルト化合物、マグネシウム化合物、クロム化合物またはアルミニウム化合物 (以下「置換金属化合物」ということがある。) は、水溶性の化合物が好ましく、具体例としては、塩化ニッケル、塩化コバルト、塩化マグネシウム、塩化クロム、塩化アルミニウム、硝酸ニッケル、硝酸コバルト、硝酸マグネシウム、硝酸クロム、硝酸アルミニウムおよびこれらの水和物 (含水塩)、硫酸ニッケル、硫酸コバルト、硫酸マグネシウム、硫酸クロム、硫酸アルミニウム、過塩素酸ニッケル、過塩素酸コバルト、過塩素酸マグネシウム、過塩素酸クロム、過塩素酸アルミニウム、フッ化ニッケル、フッ化コバルト、臭化

ニッケル、臭化コバルト、臭化マグネシウム、臭化クロム、臭化アルミニウム、ヨウ化ニッケル、ヨウ化コバルト、ヨウ化マグネシウム、ヨウ化クロム、ヨウ化アルミニウム、酢酸ニッケル、酢酸コバルト、酢酸マグネシウム、酢酸クロム、二酢酸水酸化アルミニウム、酸化クロム等を挙げることができる。これらのなかで、塩化物あるいは硝酸塩が好ましく、具体的には塩化ニッケル、塩化コバルト、塩化マグネシウム、塩化クロム、塩化アルミニウム、硝酸ニッケル、硝酸コバルト、硝酸マグネシウム、硝酸クロム、硝酸アルミニウムおよびそれらの水和物（含水塩）であり、塩化マグネシウム及びその水和物が特に好ましい。

【0028】また、上記ハロゲン化マンガンを、リチウム化合物、及び置換金属化合物の他、本発明のマンガンを酸化したリチウムの製造において、マンガンを酸化して所望の価数にし、高温下の焼成をしないで該マンガンを酸化したリチウムを製造するため酸化剤を使用することが望ましい。酸化剤の具体例としては、過酸化水素、過マンガン酸カリウム、塩素酸類等の酸化剤であり、この中でも、特に過酸化水素が、反応後、製品中に混入する不純物元素もなく、好ましく用いられる。

【0029】以上のように本発明では、上記のような成分を原料として100℃以下の液相で接触し反応させることを特徴とするが、液相での接触し反応とは、上述したハロゲン化マンガンを、リチウム化合物、置換金属化合物、及び酸化剤をそれぞれ水溶液の状態で接触させ反応させることを意味し、これらの原料を液相に懸濁した状態で接触反応するものではない。また、本発明の反応はこれらの化合物の水溶液を調製し、液相で行うが、アルコール等の水溶性の有機溶媒を含んでいてもよい。このように、本発明では、所謂ゲル-ゾル法または直接合成法によるスピネル構造を有するマンガンを酸化したリチウムの製造方法である。

【0030】反応温度は、100℃以下であるが、好ましくは20～100℃、より好ましくは50～95℃の温度範囲である。反応温度については、目的として得るマンガンを酸化したリチウムの組成に影響するため任意に設定するが、例えばLi/Mn原子比が0.5未満のマンガンを酸化したリチウムを得る場合、反応温度は70℃未満、好ましくは30℃以上60℃未満であり、Li/Mn原子比が0.5以上のマンガンを酸化したリチウムを得る場合、反応温度は60℃以上100℃以下、好ましくは80℃以上95℃以下である。

【0031】このとき、ハロゲン化マンガンを、リチウム化合物及び置換金属化合物の水溶液は常温で接触させ、その後昇温して反応させてもよいが、連続製造の場合は、予め反応温度まで加熱し接触反応させたほうが好ましい。また、反応時間は、各原料を接触し、所定の反応温度に至ってから通常1分以上、好ましくは1分～15時間である。

【0032】接触方法、反応方法について特に制限はないが、以下の方法を採用し得る。

1) リチウム化合物とハロゲン化マンガンを置換金属化合物の混合水溶液を常温で調製し、その後昇温し反応させる。

【0033】2) 常温のリチウム化合物水溶液中に常温のハロゲン化マンガンを及び置換金属化合物の混合水溶液を滴下し接触させ、その後昇温し反応させる。

【0034】3) 予熱したリチウム化合物水溶液中に常温のハロゲン化マンガンを及び置換金属化合物の混合水溶液を滴下し接触させ、その後昇温し反応させる。

【0035】4) 予熱したリチウム化合物水溶液中に予熱したハロゲン化マンガンを及び置換金属化合物の混合水溶液を滴下し接触させ、その後反応させる。

【0036】5) 常温のハロゲン化マンガンを水溶液中に常温のリチウム化合物及び置換金属化合物の混合水溶液を滴下し接触させ、その後昇温し反応させる。

【0037】6) 常温のリチウム化合物水溶液中に常温のハロゲン化マンガンを、リチウム化合物及び置換金属化合物の混合水溶液を滴下し接触させ、その後昇温し反応させる。

【0038】7) 予熱したリチウム化合物水溶液中に常温のハロゲン化マンガンを、リチウム化合物及び置換金属化合物の混合水溶液を滴下し接触させ、その後昇温し反応させる。

【0039】8) 予熱したリチウム化合物水溶液中に予熱したハロゲン化マンガンを、リチウム化合物及び置換金属化合物の混合水溶液を滴下し接触させ、その後昇温し反応させる。

【0040】過酸化水素等の酸化剤を、上記接触、反応のいずれかの段階で添加するが、例えば、リチウム化合物と接触する前のハロゲン化マンガンをおよび置換金属化合物を含む混合水溶液中に添加するか、接触する前のリチウム化合物水溶液中に添加する、あるいはハロゲン化マンガンをおよび置換金属化合物とリチウム化合物水溶液の接触後添加する。この中でも好ましくはリチウム化合物と接触する前のハロゲン化マンガンをおよび置換金属化合物を含む混合水溶液中に添加したほうが、予めマンガンの価数を調製でき、好ましい方法である。

【0041】上記各原料の量比について、所望の組成比のマンガンを酸化したリチウムが得られる限り任意であるが、好ましくはハロゲン化マンガンを1モル当り、リチウム化合物は0.3～0.7モル、より好ましくは0.4～0.6モル、置換金属化合物は0.01～0.5モル、より好ましくは0.06～0.2モル、過酸化水素等の酸化剤は、0.3～2モル、より好ましくは0.6～1.5モルである。また、リチウム化合物として、水酸化リチウムと塩化リチウムを併用する場合、ハロゲン化マンガンを1モルに対して、水酸化リチウムは1～10モル、好ましくは3～7モル、塩化リチウムは0.3～0.7モル、好ましくは0.4～0.6モルで

ある。

【0042】さらに、上記各原料は水溶液で接触させるが、その際の各水溶液の濃度に特に制限はないが、好ましくはハロゲン化マンガン水溶液が0.1～2 モル/l、より好ましくは0.8～1.2 モル/l、リチウム化合物水溶液は0.05～1 モル/l、より好ましくは0.4～0.6 モル/l、置換金属化合物は0.01～0.6 モル/l、より好ましくは0.04～0.25モル/lである。また、リチウム化合物として、水酸化リチウムと塩化リチウムを併用する場合、ハロゲン化マンガン1モルに対して、水酸化リチウム水溶液は1～5 モル/l、好ましくは3～3.5 モル/l、塩化リチウムは0.3～0.7 モル/l、好ましくは0.4～0.6 モル/lである。

【0043】さらに、上記のように液相で接触、反応させる際の液相のpHであるが、通常7以上、好ましくは13以上であり、リチウム化合物として水酸化リチウムを使用する場合、その水溶液濃度により調整する。さらに反応中はpH13以上に保持することが望ましく、このために反応中水酸化リチウム水溶液を適宜補充するなどして、反応系のpHを制御する。

【0044】以上のように、各原料を液相で接触反応し、スピネル構造を有するマンガン酸リチウムを得る。得られたマンガン酸リチウムは必要に応じて液相から分離し、乾燥する。得られたマンガン酸リチウムを液相から分離する際、液相に残留するハロゲンやその他遊離の未反応成分を除去するため、得られたマンガン酸リチウムを純水あるいはアルコール等で洗浄することが望ましい。分離手段は、デカンテーション、ろ過あるいは遠心分離等の一般に用いられる方法が採用し得る。また、乾燥については、真空乾燥等により加熱しながら行う。

【0045】本発明では、このようにハロゲン化マンガ、リチウム化合物及び置換金属化合物を液相で反応させることによって、直接スピネル構造を有する金属置換マンガ酸リチウムを製造することができるが、もう一つの発明として、より一層マンガ酸リチウムの結晶性を向上させるために、このようにして得られたマンガ酸リチウムを加熱処理する。このときの温度は、通常400～1000℃、好ましくは400～800℃、より好ましくは500～750℃であり、熱処理時間は、通常1～30時間、好ましくは2～10時間、より好ましくは4～8時間である。加熱処理の雰囲気は通常大気中であるが、アルゴンあるいは窒素などの不活性雰囲気や酸素雰囲気で行うこともできる。

【0046】このように、本発明では、第1段階として液相反応により、スピネル構造を有するマンガ酸リチウム、またはスピネル構造を有するマンガ酸リチウムと酸化マンガンの複合酸化物あるいは混合物を形成し、第2段階としてさらにこれを分離し加熱処理あるいは焼成処理することによって、より均一でかつ結晶性の高いスピネル構造を有するマンガ酸リチウムを製造す

ることが可能となった。また、従来の固相法によるマンガ酸リチウムの製造方法では、高温で焼成するため、シンタリングが起き、比表面積が小さくなり、結果として正極材としての特性が低下してしまうという問題があった。しかしながら、本発明では、液相反応によりすでにマンガ酸リチウムが生成されているので、上記第2段階としての焼成処理は、従来の固相法のように高温にする必要はなく、比較的低温で焼成処理が可能である。

【0047】本発明において製造される化学式 $Li_x M e_y M n_{1-y} O_z$ （式中xは $0 < x \leq 0.80$ 、yは $0 < y \leq 0.5$ 、zは $1.8 \leq z \leq 2.4$ を示す。）で表されるスピネル構造を有するマンガ酸リチウムの化学式中、xは、好ましくは $0.40 \leq x \leq 0.65$ 、特に好ましくは $0.50 \leq x \leq 0.62$ 、さらに好ましくは $0.55 \leq x \leq 0.60$ の実数であり、yは、好ましくは $0 < y \leq 0.3$ の実数、特に好ましくは $0.05 \leq y \leq 0.2$ であり、zは、好ましくは $1.9 \leq z \leq 2.2$ の実数、特に好ましくは $z = 2.0$ である。

【0048】具体的な組成としては、 $Li_{0.50} Me_{0.10} Mn_{0.90} O_2$ 、 $Li_{0.58} Me_{0.20} Mn_{0.80} O_2$ 、 $Li_{0.60} Me_{0.05} Mn_{0.95} O_2$  などである。

【0049】また、本発明において製造されるマンガ酸リチウムは、単体化合物でも、また前記スピネル構造を有するマンガ酸リチウムと酸化マンガンのマンガンの酸化物を含むマンガ複合酸化物、あるいは該マンガ酸リチウムと酸化マンガンの混合物でもよい。前記マンガ複合酸化物または混合物の場合、スピネル構造を有するマンガ酸リチウムの他の成分は、主に酸化マンガ（III）であり、場合によりペロブスカイト構造を有するマンガ酸リチウムを含むこともある。その組成は通常スピネル構造を有するマンガ酸リチウムは50～100重量%、好ましくは80～100重量%、酸化マンガ（III）は、0～50重量%、好ましくは0～20重量%である。

【0050】以上のようにして得られたマンガ酸リチウムは、スピネル構造を有するマンガ酸リチウム単体あるいは酸化マンガとの複合酸化物又は混合物であり、加熱処理前で、平均粒径が $1 \sim 50 \mu m$ 、好ましくは $1 \sim 30 \mu m$ 、比表面積が、 $10 \sim 150 m^2 / g$ 、好ましくは $30 \sim 130 m^2 / g$ 、BET径が $0.01 \sim 0.2 \mu m$ であり、加熱処理後で、平均粒径が $1 \sim 50 \mu m$ 、好ましくは、 $5 \sim 50 \mu m$ 、比表面積が、 $5 \sim 50 m^2 / g$ 、好ましくは、 $5 \sim 30 m^2 / g$ 、BET径が $0.08 \sim 0.3 \mu m$ である。

【0051】次に、本発明は、前記マンガ酸リチウムからなるリチウムイオン電池用正極であり、リチウム電池用正極は、本発明のマンガ酸リチウムに導電剤やバインダーなどの電極合剤を任意に添加して製造することができる。具体的には、黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維や銅、ニッケル、アルミニウム、銀などの金属粉、金属繊維あ

るいはポリフェニレン誘導体などの導電性材料を用いることができる。また、バインダーとしては、多糖類、熱可塑性樹脂及びゴム弾性を有するポリマーなどを用いることができる。具体的には、でんぷん、ポリビニルアルコール、再生セルロース、ポリビニルクロライド、ポリ弗化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレンラバー、ポリテトラフルオロエチレンなどを挙げることができる。さらに、上記の他に、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのフィラーを添加することもできる。

【0052】また、本発明のリチウムイオン二次電池は、上記のマンガン酸リチウムからなる正極および負極、並びにリチウムイオンを含む非水電解質から構成される。

【0053】負極であるが、その活物質としては、例えば金属リチウム、リチウム合金、ポリアセチレンやポリピロールなどにリチウムイオンをドーピングした導電性ポリマー、 $TiS_2$ 、 $MoS_2$ 、 $NbSe_3$ 等の金属カルコゲン化合物にリチウムイオンをドーピングした化合物、 $WO_2$ 、 $MoO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $TiS_2$ 等の無機化合物、グラファイトなどが挙げられるが、これらの中でもリチウムを含む物質が好ましく、特に好ましくはリチウム合金である。具体的には、リチウムとアルミニウム、亜鉛、スズ、鉛、ビスマス、カドミウム、銀、テルル等の少なくとも1種以上金属との合金であり、この中でもリチウムとアルミニウムの合金、あるいはリチウム、銀およびテルルの合金が好ましく用いられる。

【0054】リチウム合金を負極活物質として用いる場合、合金中のリチウム含有量は、組み合わせる他の金属により異なるが、原子比で10～95%、好ましくは40～70%である。またリチウム合金は公知の方法で得ることができ、例えば溶融して合金する方法、電解液中での電解析出法あるいは溶融メッキ法などが挙げられる。これらの方法においてリチウム合金を作成する場合、必要に応じて基材表面にニッケル、コバルト、鉄などの拡散バリア層または銀、銅、亜鉛、マグネシウムなどの濡れ促進材層を形成させる。

【0055】リチウムイオン二次電池を構成するリチウムイオンを含む非水電解質は、溶媒とリチウム塩から構成され、溶媒としてはプロピレンカーボネート、エチレ

ンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ギ酸メチル、酢酸メチル、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1, 3-ジオキサラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサラン、アセトニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリムなどの有機溶媒を挙げることができる。リチウム塩としては、 $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiBF_4$ などを挙げることができる。このリチウム塩を上記溶媒に溶解させ非水電解質を構成し、上記正極および負極を組み合わせて本発明のリチウムイオン二次電池を構成する。

【0056】以上のように本発明の特徴は、ハロゲン化マンガンと、リチウム化合物と、ニッケル化合物、コバルト化合物、マグネシウム化合物、クロム化合物及びアルミニウム化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物とを100℃以下の液相で接触し反応させ、その際酸化剤を共存させ反応させる、所謂ゲル-ゾル法あるいは直接法によりスピネル構造を有するマンガン酸リチウムを製造するところにある。これにより、従来の方法に比べ、簡便かつ低コストでスピネル構造を有する金属置換マンガン酸リチウムを製造することが可能となる。また本発明の製造方法は、原料を均一溶液とし、液相で接触、反応するため、従来の固相法に比べ、均一でしかも高純度のリチウムイオン二次電池の電極材料に適したスピネル構造を有するマンガン酸リチウムを得ることができる。さらに、このマンガン酸リチウムを正極活物質に用いることにより、従来のリチウムイオン二次電池に比べ、充放電容量に優れ、かつ充放電サイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池を得ることができる。

【0057】

【実施例】次に、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、これは単に例示であって、本発明を制限するものではない。また、実施例及び比較例で用いるマンガン酸リチウムのX線回折測定(表1)、平均粒径測定、比表面積測定は以下に示す方法により行った。

(X線回折測定)

【0058】

【表1】

回折装置	RAD-1C (理学電機株式会社製)
X線管球	Cu
管電圧・管電流	40kV、30mA
スリット	DS-SS: 1度、RS: 0.15mm
モノクロメータ	グラファイト
測定間隔	0.002度
計数方法	定時計数法

【0059】(平均粒径測定) レーザー回折式粒度測定

装置(堀場製作所社製LA-700)を用いて測定し

た。

【0060】（比表面積測定）BET法により測定した。

#### 【0061】実施例1

攪拌機を具備した2 lフラスコに、2.375モル/lの水酸化リチウム水溶液0.8 lを注入し、91℃まで加熱した。一方、1 lフラスコ中で、0.36モルの二塩化マンガンを、0.04モルの塩化マグネシウム、0.2モルの塩化リチウムおよび0.24モルの過酸化水素を含む混合水溶液0.8 lを調製した。次いで、攪拌しながら、チューブポンプを用いて該混合水溶液を送液し、該混合溶液をロートより、加熱した水酸化リチウム水溶液中に60分かけて滴下した。滴下終了後1時間、91℃で反応を行い、室温まで冷却した。その後、得られた固体生成物を含む懸濁液を遠心分離にかけ、上澄み液を除去する操作を3回繰り返して洗浄した。得られた固形物を120℃で一昼夜乾燥し、マグネシウム置換マンガンの酸リチウムを得た。得られたマグネシウム置換マンガンの酸リチウムをX線回折により分析したところスピネル構造のマンガンの酸リチウムピークが現れ、酸化マンガンの不純物のピークはなかった（図1参照）。またその組成を分析したところLi/(Mn+Mg)原子比は0.59であった。さらに平均粒径は8.9 μm、比表面積は101 m<sup>2</sup>/g、BET径は13.8 nmであった。

#### 【0062】実施例2

実施例1で得られたスピネル構造のマグネシウム置換マンガンの酸リチウムを700℃で5.5時間熱処理を行った。得られたスピネル構造のマグネシウム置換マンガンの酸リチウムの分析結果を表2に併載する。得られたマグネシウム置換マンガンの酸リチウムをX線回折により分析したところスピネル構造のマンガンの酸リチウムピークが現れ、酸化マンガンの不純物のピークはなかった。

#### 【0063】実施例3

2 lフラスコに注入する水酸化リチウム水溶液濃度を2.5モル/lとし、また、混合水溶液中に加える過酸化水素量を0.22モルとした以外は、実施例1と同様に実験を行い、マグネシウム置換マンガンの酸リチウムを得た。得られたマグネシウム置換マンガンの酸リチウムをX線回折により分析したところスピネル構造のマンガンの酸リチウムピークが現れ、酸化マンガンの不純物のピークはなかった。分析結果を表2に併載する。

#### 【0064】実施例4

実施例3で得られたスピネル構造のマグネシウム置換マンガンの酸リチウムを700℃で5.5時間熱処理を行った。得られたスピネル構造のマグネシウム置換マンガンの酸リチウムの分析結果を表2に併載する。なお、得られたマグネシウム置換マンガンの酸リチウムをX線回折により分析したところスピネル構造のマンガンの酸リチウムピークが現れ、酸化マンガンの不純物のピークはなかった。

#### 【0065】実施例5

2 lフラスコに注入する水酸化リチウム水溶液濃度を2.5モル/lとし、また、混合水溶液中に加える過酸化水素量を0.23モルとした以外は、実施例1と同様に実験を行い、マグネシウム置換マンガンの酸リチウムを得た。その分析結果を表2に併載する。なお、得られたマグネシウム置換マンガンの酸リチウムをX線回折により分析したところスピネル構造のマンガンの酸リチウムピークが現れ、酸化マンガンの不純物のピークはなかった。

#### 【0066】実施例6

実施例5で得られたスピネル構造のマグネシウム置換マンガンの酸リチウムを700℃で5.5時間熱処理を行った。得られたスピネル構造のマグネシウム置換マンガンの酸リチウムの分析結果を表2に併載する。なお、得られたマグネシウム置換マンガンの酸リチウムをX線回折により分析したところスピネル構造のマンガンの酸リチウムピークが現れ、酸化マンガンの不純物のピークはなかった。

#### 【0067】比較例1

二塩化マンガンの代わりに硝酸マンガンをを用いた以外は、実施例1と同様に実験を行った。得られた固形物をX線回折により分析したところ、表れたピークは酸化マンガンの主であり、スピネル構造のマグネシウム置換マンガンの酸リチウムのピークは表れなかった。

#### 【0068】比較例2

過酸化水素を使用しなかった以外は実施例1と同様に実験を行った。得られた固形物をX線回折により分析したところ、表れたピークは酸化マンガンの主であり、スピネル構造のマグネシウム置換マンガンの酸リチウムのピークは表れなかった。

#### 【0069】

#### 【表2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
Li/(Mn+Mg)原子比	0.59	0.59	0.50	0.50	0.54	0.56
Mg : Mn =	1:9	1:9	1:9	1:9	1:9	1:9
平均粒径 (μm)	8.9	12.2	8.4	13.4	9.5	6.0
比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	101	13.8	80.2	17.5	90.4	16.3
BET径 (nm)	13.8	101	17.4	79.7	15.4	85.6

# 【0070】

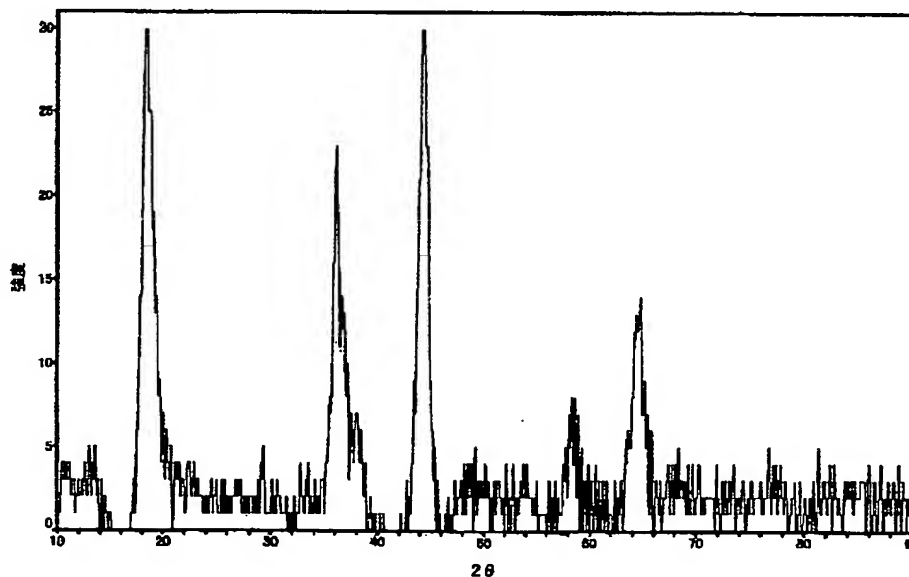
【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、ハロゲン化マンガンと、リチウム化合物と、ニッケル化合物、コバルト化合物、マグネシウム化合物、クロム化合物、及びアルミニウム化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物と、酸化剤を100℃以下の液相で接触し反応させることにより、リチウムイオン二次電池の電極材料に適したスピネル構造を有するマンガン酸リチウムが製造することができる。この方法は、従来の方法に比べ、簡便かつ低コストでスピネル構造を有するマンガン酸リチウムを製造することが可能であり、また本発明の

製造方法は、原料を均一溶液とし、液相で接触、反応するため、従来の固相法に比べ、均一でしかも高純度のスピネル構造を有するマンガン酸リチウムを得ることができる。さらに、上記の方法で得られたマンガン酸リチウムをリチウムイオン二次電池用正極の活物質として用いることにより、充放電容量に優れ、かつ充放電サイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池を得ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られたマンガン酸リチウムのX線回折スペクトルである。

【図1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4G048 AA04 AB02 AC06 AD03 AD06  
AE05  
5H029 AJ03 AJ05 AJ14 AK03 AL02  
AL04 AL07 AL12 AL16 AM02  
AM03 AM04 AM05 AM07 CJ02  
CJ14 CJ28 DJ16 DJ17 HJ02  
HJ05 HJ07 HJ14  
5H050 AA07 AA08 AA19 BA17 CA09  
FA17 FA19 GA02 GA15 GA27  
HA02 HA05 HA07 HA14